

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(BA)

(11)Publication number : 08-107047

(43)Date of publication of application : 23.04.1996

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

(21)Application number : 06-263298

(71)Applicant : PETOCA:KK

(22)Date of filing : 04.10.1994

(72)Inventor : NISHIMURA KASUKE

## (54) ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve a capacitor output capacity by a method wherein the specific surface area of an active carbon material used as a cathode and the specific surface area of an active carbon material used as an anode are respectively specified and, further, the specific surface area of the active carbon material used as the cathode is smaller than the specific surface area of the active carbon material used as the anode.

CONSTITUTION: An electric double-layer capacitor has two electrodes composed of active carbon materials. The specific surface area of the active carbon material used as a cathode is 500m<sup>2</sup>/g-1500m<sup>2</sup>/g and the specific surface area of the active carbon material used as an anode is 1000m<sup>2</sup>/g-2500m<sup>2</sup>/g and, further, the specific surface area of the active carbon material used as the cathode is smaller than the specific surface area of the active carbon material used as the anode. Active carbon fiber is employed as the active carbon material. Or, the ratio of the weight of the active carbon material used as the cathode to the weight of the active carbon material used as the anode is to be 0.4-0.9. With this constitution, the volume of the cathode can be reduced and the cost per unit capacity can be reduced.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3091373

[Date of registration] 21.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-107047

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/058		9375-5E	H 0 1 G 9/ 00	3 0 1 A
		9375-5E		3 0 1 B

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-263298

(22) 出願日 平成6年(1994)10月4日

(71) 出願人 000137030

株式会社ベト力

東京都千代田区紀尾井町3番6号

(72) 発明者 西村 嘉介

茨城県鹿嶋郡神栖町東和田4番地 株式会  
社ベト力内

(74) 代理人 弁理士 伊藤 稔 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【構成】 ① 負極に用いる活性炭素材の比表面積が500m<sup>2</sup>/g~1500m<sup>2</sup>/g、正極に用いる活性炭素材の比表面積が1000m<sup>2</sup>/g~2500m<sup>2</sup>/g以下で、且つ負極に用いる活性炭素材の比表面積が正極に用いる活性炭素材の比表面積より小さい、電気二重層キャパシタ。② 活性炭素材が活性炭素繊維であること。③ 負極に用いる活性炭素材の重量割合が正極に用いる活性炭素材に対して0.4~0.9であること。

【効果】 既存の電気二重層キャパシタと比較して負極に使用する活性炭素材の比表面積が小さくてすむ。さらに負極の活性炭素材の重量は正極のその7割程度で良い。そのために、従来のキャパシタの負極と比較して体積において約半分程度にできる。これにより、キャパシタ全体の体積を大幅に小さくできる。

極、2は負極、3はステンレス蓋、4はステンレスケース、5は封口体、6はセパレータ、7は電解液である。

【0012】(A)分極性電極に用いる活性炭素材の比表面積：従来、電気二重層キャパシタの正極、負極両極ともに同じ活性炭素材が使用されていたが、本発明者は両極に使用する活性炭素材の比表面積を変化させた場合におけるキャパシタ容量の変化について検討を重ねた結果、本発明に到達したのである。

【0013】すなわち、本発明の電気二重層キャパシタを構成する活性炭素材からなる分極性電極において、キャパシタの単位重量当たりの出力容量は、負極に用いる活性炭素材の比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g} \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、正極に用いる活性炭素材の比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g} \sim 2500\text{ m}^2/\text{g}$ であって、且つ負極に用いる活性炭素材の比表面積が正極に用いる活性炭素材の比表面積より小さいことを特徴とする。

【0014】本発明において、負極側の活性炭素材が正極側よりも比表面積を低くすると良い理由について明確には解明できていないが、活性炭素材に吸脱着するイオンの大きさが関係していると推定される。即ち、正極に対して負極表面にドーブされるイオン種は、非水系、水系の電解液を問わず正極にドーブされるイオン種に比サイズが小さいために、負極に用いる活性炭素材は比表面積が発達していない細孔径の小さなものでも高いドーブ能力を示すものと考えられるからである。

【0015】負極に用いる活性炭素材の比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g} \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $500\text{ m}^2/\text{g} \sim 1300\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $600 \sim 1200\text{ m}^2/\text{g}$ であるのが良い。負極に用いる活性炭素材の比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では容量が小さく、一方、該比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるとそれ以上比表面積を大きくしても容量増加が見られず、かえって密度が低下するため好ましくない。

【0016】すなわち、電気二重層キャパシタの体積あたりのキャパシタ容量を向上させるためには、活性炭素材の重量あたりのキャパシタ容量が同一の場合、上記のように負極材として比表面積の小さい活性炭素材を使用の方が良い。これは、活性炭素材の見かけの密度は比表面積が小さいほど高くなり、電極の高密度も高くなるためである。

【0017】また、正極に用いる活性炭素材の比表面積が $1000 \sim 2500\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $1000 \sim 2300\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $1200 \sim 2200\text{ m}^2/\text{g}$ であるのが良い。正極に用いる活性炭素材の比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では容量が小さく、一方、該比表面積が $2500\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると該活性炭素材の収率が極端に小さくなり実使用上好ましくない。

【0018】電解液として硫酸水溶液のような水性溶液を使用した場合には負極に使用する活性炭素材の比表面積としては、 $500 \sim 1200\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましく

は $600 \sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ のものを、また正極に使用する活性炭素材の比表面積としては、 $1200 \sim 1600\text{ m}^2/\text{g}$ 程度のものを使用するのが良い。電解液として過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液のような非水性溶液を使用する場合には、正極の活性炭素材としては $1800 \sim 2200\text{ m}^2/\text{g}$ 程度のものを使用し、負極の活性炭素材としては $1200 \sim 1600\text{ m}^2/\text{g}$ 程度のものを使用することが好ましい。

【0019】このように、分極性電極を構成する活性炭素材が効率よく作用するためには、負極に用いる活性炭素材の比表面積が正極に使用する活性炭素材の比表面積より小さいことが必要な要件である。本発明に使用する活性炭素材には、活性炭、活性炭素繊維などが含まれ、該活性炭の形態としては粉末状、粒状などが、また活性炭素繊維としては短繊維、ミルド、フィラメントなど任意の形状のものが使用できる。

【0020】ここで活性炭とは、オガ屑、ヤシガラ等の天然物、石炭等から得られる芳香族系多環縮合物、フェノール樹脂などの合成樹脂を常法によって炭化・賦活したものを指す。ここで活性炭素繊維とは、石炭、石油等のピッチ、フェノール系、アクリル系、芳香族ポリアミド系、セルロース系等の繊維を常法により炭化・賦活したものを指す。

【0021】本発明においては、これらの原料に特に限定されるものではないが、特に好ましく使用されるのは活性炭素繊維である。活性炭素繊維は比表面積の調整や細孔分布の調整が容易に行うことができ、且つ比表面積の大きなものの製造も容易である。また、活性炭素繊維はシート状の形態に成形し易いという利点も有している。

【0022】なお、比表面積が小さい場合、例えば $800\text{ m}^2/\text{g}$ 程度のものでは上記の活性炭素繊維の製造上必要な所謂賦活処理を行うことなく、 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ 程度の低温熱処理（乾留）を行うだけで十分であり、このような炭化処理品も本発明に用いることができる。

【0023】本発明に係る比表面積が種々異なる活性炭素材を製造するには、特に賦活の際の温度と時間などを種々変更することにより、意図する比表面積の活性炭素材が得られる。本発明において使用される活性炭素繊維の原料は、好ましくはフェノール系或いはピッチ系、特に石油ピッチ系のものを使用するのが良い。これらの原料を使用した場合には、活性炭素繊維の比表面積を調整しやすく、且つ賦活収率も高く有利である。

【0024】本発明において活性炭素材電極を作製する方法は特に限定されないが、従来知られている活性炭素材電極の製造手法をそのまま使用することが出来る。例えば、活性炭の場合、シート状に圧延したシート状物、粉末状の活性炭を焼結したもの、活性炭の粉末と硫酸水溶液とを混合しペースト状にし、アルミ基板に薄膜状に積層したもの（特開昭63-244609号公報、特開

10

20

30

40

50

で平均昇温速度 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で不融化処理を行った後、窒素ガス中で $600^{\circ}\text{C}$ で軽度炭化処理を行った。この軽度炭化糸を用い、水蒸気中 $800^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で10分～50分間賦活処理を行い、比表面積 $400\text{m}^2/\text{g}\sim 2500\text{m}^2/\text{g}$ の種々の石油ピッチ系活性炭素繊維を作製した。

【0039】上記の手法で得られた $1800\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を持つ活性炭素繊維 $40\text{mg}$ を正極とし、負極には $400\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭素繊維 $10\text{mg}$ を用い、図5に示す構造の電気二重層キャパシタを試作しその容量の測定を行った。この様に、負極に対して $40\text{mg}$ という大過剰量の活性炭素繊維を正極に用いることにより、キャパシタの容量は負極の活性炭のみに影響を受けることになり、最適な負極用活性炭素繊維の検討が可能となる。

【0040】電解液としては30重量%の硫酸水溶液を用い、活性炭素繊維を硫酸水溶液に浸漬した後、この状態で減圧処理を行うことにより活性炭素繊維に完全に電解液を含浸させキャパシタを作製した。この様にして試作したキャパシタを用い容量を測定したところ $20\text{F}/\text{g}$ であった。

【0041】活性炭素繊維 $1\text{g}$ 当りのキャパシタ容量とは、正極に $0.5\text{g}$ 、負極に $0.5\text{g}$ の活性炭素繊維を使用した場合のキャパシタの容量を指す。このため本実験において測定した容量を $20\text{mg}$ （負極の活性炭素繊維の使用量 $\times 2$ ）で割ることにより活性炭素繊維 $1\text{g}$ 当りの容量とした。

【0042】次に、負極に $500\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を持つ活性炭素繊維を $10\text{mg}$ 用い、正極は上記と同様 $1800\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭素繊維 $40\text{mg}$ で電気二重層キャパシタを作製し、 $39\text{F}/\text{g}$ の容量を得た。以下、同様にして負極に使用する活性炭素繊維の比表面積を種々変化させ、キャパシタ容量を測定した。その結果を図1に示した。

【0043】すなわち、図1は水性電解液使用時における、負極に使用する活性炭素繊維の比表面積を種々変化させた時のキャパシタ容量の変化を示す。図1によると、負極に用いる活性炭素繊維の比表面積が $500\text{m}^2/\text{g}$ を超えたあたりから、キャパシタ容量が急速に増大し、比表面積が $800\text{m}^2/\text{g}$ では $57\text{F}/\text{g}$ の容量に達し、比表面積が $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上の場合には比表面積が増加しても容量の増加が極めて少なく、比表面積が $1200\text{m}^2/\text{g}$ を超えたあたりからほぼ一定した。

【0044】同様な手法を用いて硫酸水溶液系における正極の活性炭素繊維の比表面積のキャパシタ容量に及ぼす影響を検討した。すなわち、負極には比表面積が $1000\text{m}^2/\text{g}$ の石油ピッチ系活性炭素繊維を $40\text{mg}$ 使用し、正極には種々の比表面積を持つ活性炭素繊維を $10\text{mg}$ 用い、それぞれのキャパシタ容量を測定した。その結果も図1に示した。活性炭素繊維の比表面積が $10$

$00\text{m}^2/\text{g}$ を超える頃から容量は急速に増大し、比表面積が $1600\text{m}^2/\text{g}$ となったあたりからほぼ一定した。

【0045】（実施例2）＜非水性液－石油ピッチ系活性炭素繊維の使用と比表面積の変化＞

実施例1で得られた石油ピッチ系活性炭素繊維を用い、実施例1と同様の手法で非水性溶媒系での検討を行った。用いた電解液は、 $1\text{M}/\text{L}$ の過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液を使用した。負極及び正極に及ぼす比表面積の影響の測定結果を図2に示した。

【0046】すなわち、図2は非水性電解液使用時における、負極に使用する活性炭素繊維の比表面積を種々変化させた時のキャパシタ容量の変化を示したものである。図2によると、負極に用いた活性炭素繊維の比表面積が $800\text{m}^2/\text{g}$ を超えたあたりからキャパシタ容量が急激に増加し、比表面積が $1400\text{m}^2/\text{g}$ を超えたあたりからほぼ一定となり、 $2000\text{m}^2/\text{g}$ の場合に $35\text{F}/\text{g}$ に達した。一方、正極の容量は比表面積が $1600\text{m}^2/\text{g}$ を超えたあたりから増大し、比表面積が増大するに従い増加し、比表面積が $2500\text{m}^2/\text{g}$ のときに $30\text{F}/\text{g}$ に達した。

【0047】（実施例3）＜両極に同一比表面積の石油ピッチ系活性炭素繊維の使用とその量比の変化＞

実施例1において得られた種々の比表面積の石油ピッチ系活性炭素繊維を用い、両極に同じ比表面積の活性炭素繊維を用いたときの負極活性炭素繊維量の影響を検討した。

【0048】電解液として30重量%の硫酸水溶液を使用し、 $1200\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭素繊維を正極と負極にそれぞれ $20\text{mg}$ 用いて電気二重層キャパシタを試作した後、その容量を測定し $34\text{F}/\text{g}$ を得た。

【0049】次に、負極の活性炭素繊維量を $15\text{mg}$ に減少させ同様にキャパシタ容量の測定を行ったところ、やはり $34\text{F}/\text{g}$ であった。以後、同様にして負極の活性炭素繊維量を順次 $1\text{mg}$ 程度ずつ減らして行きキャパシタ容量の測定を繰り返したところ、 $11\text{mg}$ まではほとんど変化はなかったが、 $10\text{mg}$ すなわち正極に対して半分に減らしたところ、キャパシタ容量は $30\text{F}/\text{g}$ に減少した。

【0050】この様に、正極 $20\text{mg}$ に対して負極の活性炭素繊維量を $11\text{mg}$ まで減少しても容量の減少が見られなかったことから、負極の適正量を $11\text{mg}$ とし正極に対する比率を $11/20=0.55$ とした。同様にして、種々の比表面積の活性炭素繊維の場合の負極の適正量を求めた。その結果を図3に示した。

【0051】すなわち、図3は両極に同じ比表面積の活性炭素繊維を使用した場合、負極の活性炭素繊維の適正量の変化と比表面積の変化の傾向を示すグラフである。図3に示されるように、同じ比表面積の活性炭素繊維を用いた場合において、正極に対する適正な負極の活性炭

気二重層キャパシタを試作し、キャパシタ容量を測定したところ37F/gの値を得た。この時、正極、負極に用いられている活性炭素繊維ミルドの使用重量比率は正極：負極=1：0.6であった。

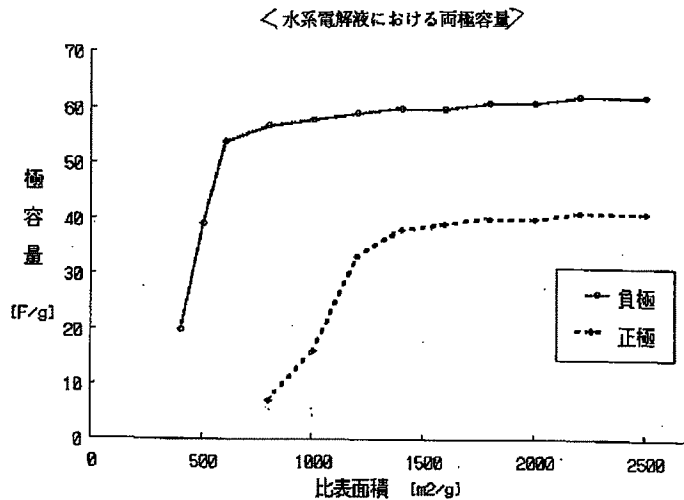
【0064】(比較例1)実施例7と同様にして比表面積1400m<sup>2</sup>/gの活性炭素繊維ミルドを用い、厚さ0.7mm、高密度0.5g/cm<sup>3</sup>のシートを作製し、これまでの常法通り正、負極両極に用い電気二重層キャパシタを作製した。この時、正極、負極に用いられている活性炭素繊維ミルドの使用重量比率は正極：負極=1：1であった。正極、負極の厚みの和は実施例7と同じく1.4mmであったが、キャパシタ容量を測定したところ26F/gと実施例6に比べ3割少ないものであった。

【0065】

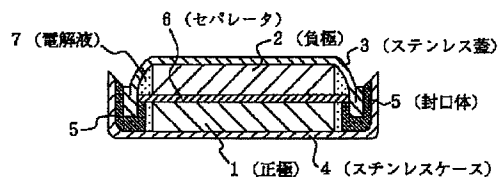
【発明の効果】本発明の電気二重層キャパシタは既存の電気二重層キャパシタと比較して負極に使用する活性炭素素材の比表面積が小さくてすむ。さらに負極の活性炭素素材の重量は正極のその7割程度で良い。そのために、キャパシタの負極は従来の電気二重層キャパシタの負極と比較し、体積において約半分程度にすることができ、これによりキャパシタ全体の体積を大幅に小さくすることが可能となった。

\*

【図1】



【図5】



\*【図面の簡単な説明】

【図1】水系電解液使用時における、両極に使用する活性炭素繊維の比表面積を種々変化させ、得られたキャパシタ容量の変化をグラフに示す。

【図2】非水性電解液使用時における、両極に使用する活性炭素繊維の比表面積を種々変化させ、得られたキャパシタ容量の変化をグラフに示す。

【図3】両極に同じ比表面積の活性炭素繊維を使用した場合、負極の活性炭素繊維適正量の変化と比表面積の変化の傾向を示すグラフである。

【図4】負極の活性炭素繊維適正量の変化に応じた出力容量の変化の傾向を示すグラフである。

【図5】本発明の電気二重層キャパシタの代表的構造を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 ステンレス蓋
- 4 ステンレスケース
- 5 封口体
- 6 セパレータ
- 7 電解液

【図4】

